

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06145347 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 05 . 94**

(51) Int. Cl

**C08G 73/10**

(21) Application number: **04297031**

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **06 . 11 . 92**

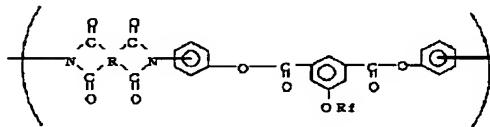
(72) Inventor: **TAKEDA SHINJI  
YUSA MASAMI  
MIYADERA YASUO**

**(54) FLUORINE-CONTAINING POLYIMIDE,  
FLUORINE-CONTAINING POLYAMIC ACID,  
POLYIMIDE RESIN, AND THEIR PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a new fluorine-contg. polyimide which gives a polyimide resin having a low permittivity and high resistances to moisture and heat.

**CONSTITUTION:** A new fluorine-contg. polyimide of the formula wherein R is a tetravalent residue of a tetracarboxylic acid dianhydride; Rf is an optionally branched  $-C_nF_{2n-1}$  group wherein n is an integer of 6-12 having a double bond; hydrogen atoms on benzene rings may be substd.; and nitrogen atoms of the two imide groups are each bonded to the o-, m-, or p-position with respect to ester bonds, is obtd. e.g. by reacting di-4-aminophenyl 5-(perfluoronononyloxy) isophthalate with 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropene dianhydride.



**COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145347

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 G 73/10

識別記号 NTF  
庁内整理番号 9285-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全20頁)

(21)出願番号

特願平4-297031

(22)出願日

平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 湯佐 正己

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 宮寺 康夫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 含フッ素ポリイミド、含フッ素ポリアミド酸及びポリイミド系樹脂、並びにそれらの製造法

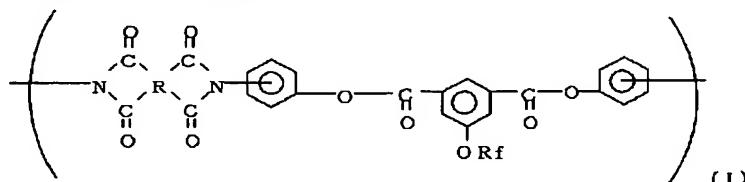
(57)【要約】

【目的】新規な含フッ素ポリイミドを創製し、低誘電率で耐湿性及び耐熱性の高いポリイミド系樹脂を提供する。

【構成】化1〔式(I)〕で表される構成単位を含んでなる含フッ素ポリイミド。このポリイミドは例えば、5

-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)と2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロブチル二無水物を反応させて得られる。

【化1】



〔式(I)中、Rはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示し、Rfは-C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>(nは6~12の整数で、二重結合を1個含み、適宜分岐していてよい。)を示し、ベンゼン環の水素は適宜置換されていてもよ

く、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。〕

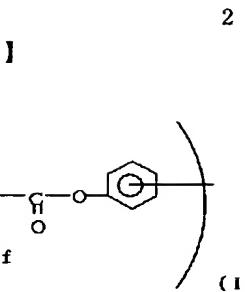
(2)

1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】化1 [式(I)]

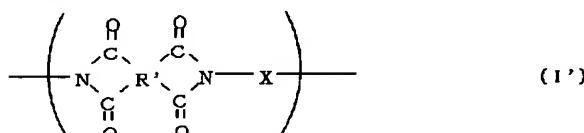
\* 【化1】



[ただし、式(I)中、Rはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示し、Rfは-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(ただし、nは6~12の整数で、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい。)を示し、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。]で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリイミド。

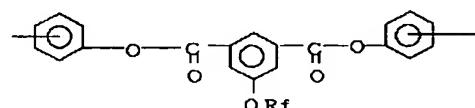
【請求項2】上記の式(I)で表される構成単位のほかに、化2 [式(I')]

## 【化2】



※ [ただし、式(I')中、R'は式(I)中のRと異なつても同じであってもよいテトラカルボン酸二無水物の四価の残基であり、Xは下記の化3 (式(A))とは異なる二価のジアミン残基であり、

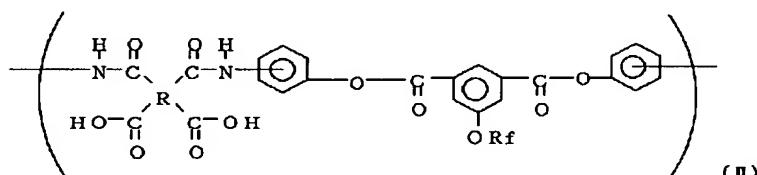
## 【化3】



※ 式(A)中、Rfは式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよい。]で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリイミド。

## 【請求項3】化4 [式(II)]

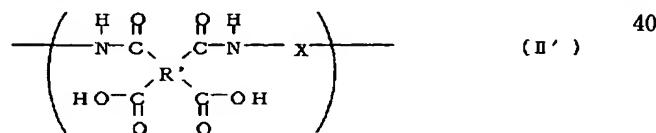
## 【化4】



[ただし、式(II)中、R及びRfは、式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。]で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリアミド酸。

【請求項4】上記の式(II)で表される構成単位のほかに、化5 [式(II')]

## 【化5】



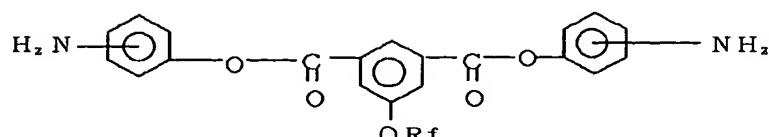
★ [ただし、式(II')中、R'及びXは式(I')中における意味と同じである。]で表される構成単位を含んでなる、含フッ素ポリアミド酸。

【請求項5】(イ) テトラカルボン酸二無水物を含む酸無水物；及び(ロ)化6 [式(III)]で表される含フッ素芳香族ジアミンを含むジアミン化合物；

## 【化6】

★

40



[ただし、式(III)中、Rfは、式(I)中における

意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で

置換されていてもよい。]を反応させることを特徴とする含フッ素ポリイミド系樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

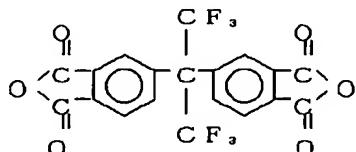
【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素ポリイミド、含フッ素ポリアミド酸及び含フッ素ポリイミド系樹脂、並びにそれらの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポリイミド系樹脂はテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより製造される。ポリイミド系樹脂は、その優れた耐熱性のゆえに電子材料から航空宇宙材料まで幅広い分野に使用されている。近年、特に電子材料に用いられるポリイミド系樹脂は、電子機器の高密度化や高性能化に伴い、耐熱性の向上ばかりではなく、耐湿性の向上や低誘電性が強く要求されている。

【0003】従来、ポリイミドには、例えば、特公昭43-1876号公報、特表昭60-500109号公報に、化7

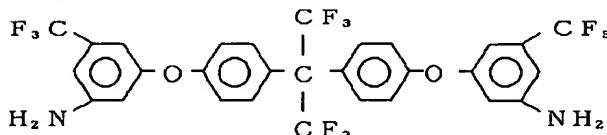
【化7】



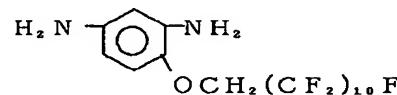
のような酸二無水物を用いて得られるものが示されている。しかし、このようなポリイミドでは、上記の要求を充分に満足することができなかった。

【0004】より多くのフッ素原子を含む芳香族ジアミンの例としては、特開平1-190652号公報に、化8

【化8】



10



及び化9の芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させて得られるポリイミドが開示されている。しかし、化9の芳香族ジアミンは、ベンゼン環とペーフルオロアルキル基との間に、分子間結合力の弱い炭化水素のメチレン基が存在するため、加熱すると結合が切断しやすく、したがって、この芳香族ジアミンを使用して得られるポリイミドは耐熱性を満足できるものではなかった。

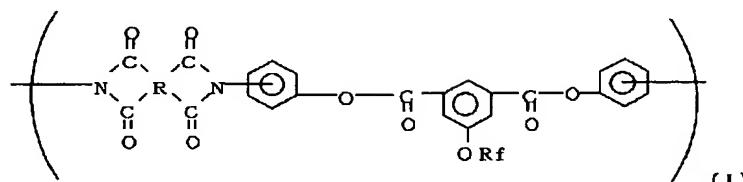
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規な含フッ素ポリイミドを創製し、低誘電率で耐湿性及び耐熱性の高いポリイミド系樹脂を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記要求を満足させるためには、ポリイミドの分子構造中に更に多くのフッ素原子の導入が必要であることに着目し、種々検討した結果、多数のフッ素原子の導入に成功し、新規な含フッ素芳香族ジアミン、新規な含フッ素ポリイミド及び含フッ素ポリアミド酸を創製した。本発明における含フッ素ポリイミドは、化10〔式(I)〕

【化10】

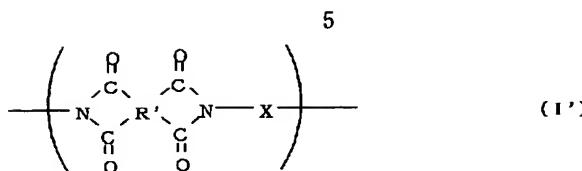


(ただし、式(I)中、Rはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基を示し、Rfは-C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>(ただし、nは6~12の整数で、これは二重結合を1個含み、適宜分岐していくてもよい。)を示し、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。)で表される構成単位を含んでなる含フッ素ポリイミドである。ここで、ベン

※ゼン環の水素が置換されていてもよい置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。

【0008】この含フッ素ポリイミドは、さらに化11〔式(I')〕

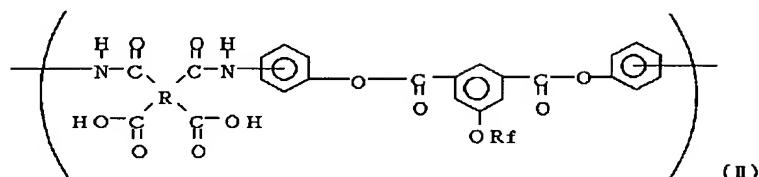
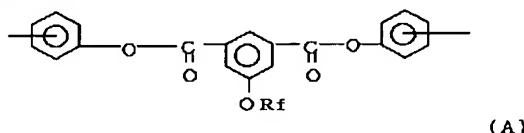
【化11】



[ただし、式(I')中、R'は式(I)中のRと異なっても同じであってもよいテトラカルボン酸二無水物の四価の残基であり、Xは化12〔式(A)〕以外の二価のジアミン残基であり、

【化12】

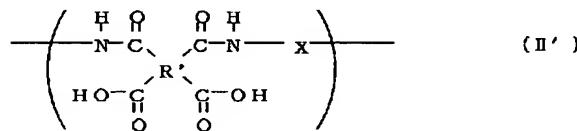
\*10



[ただし、式(II)中、R及びRfは、式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよく、2個のイミド基の窒素原子はそれぞれエステル結合に対してオルト位、メタ位又はパラ位に結合している。]で表される構成単位含んでなるものである。ここで、ベンゼン環の水素が置換されていてもよい置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。

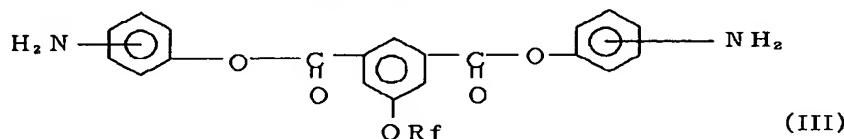
【0010】この含フッ素ポリアミド酸は、さらに化14〔式(II')〕

【化14】



[ただし、式(II')中、R'及びXは、式(I')中における意味と同じ。]で表される構成単位を含んでいてよい。

【0011】前記含フッ素ポリイミドは、式(I)の構成※



[ただし、式(III)中、Rfは式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてもよい。ここで、ベンゼン環の水素が置換されていてもよい置換基は、低級アルキル基、低級アル

\*式(A)中、Rfは式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は適宜、置換基で置換されていてよい。]で表される構成単位を含んでいてよい。

【0009】本発明における含フッ素ポリアミド酸は、化13〔式(II)〕

【化13】

\*10

※単位と式(I')の構成単位を後者／前者がモル比で0／100～95／5になるように含むのが好ましく、特に0／100～90／10になるように含むのが好ましい。また、同様に前記含フッ素ポリアミド酸は、式(II)の構成単位と式(II')の構成単位を後者／前者がモル比で0／100～95／5になるように含むのが好ましく、特に0／100～90／10になるように含むのが好ましい。式(I)の構成単位が少ない含フッ素ポリイミド及び式(II)の構成単位が少ない含フッ素ポリアミド酸から得られるポリイミドは、耐湿性が低下し、誘電率が高くなる傾向がある。

【0012】本発明においてポリイミド系樹脂とは、含フッ素ポリイミド及びその前駆体を総称する。含フッ素ポリイミドの前駆体とは、含フッ素ポリアミド酸及びこの含フッ素ポリアミド酸が部分的にイミド化したものという。ポリイミド系樹脂は、(イ)テトラカルボン酸二無水物；及び(ロ)化15〔式(III)〕で表される含フッ素芳香族ジアミンを含むジアミン化合物；

【化15】

40

コキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。]を反応させることにより製造できる。また、前記含フッ素ポリイミドは前記含フッ素ポリアミド酸を脱水閉環反応させることによって製造することができる。

50

【0013】前記の(イ)テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4, -ジカルボキシフエニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフエニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフエニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフエニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6, -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7, -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8, テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フエナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)メチルフエニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)ジフエニルシラン二無水物。

【0014】1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニルジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)エチレングリコールビス(トリメリット酸無水物)、プロパンジオールビス(トリメリット酸無水物)、ブタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、ベンタジオールビス(トリメリット酸無水物)、ヘキサンジオールビス(トリメリット酸無水物)、オクタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、デカンジオールビス(トリ

メリット酸無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホンビシクロ-(2, 2, 2)-オクト(7)-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフエニル)フエニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフエニル)ジフエニルスルフイド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、などがあり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0015】式(III)の含フッ素芳香族ジアミンは新規な化合物であり、分子中に長鎖もしくは嵩高なパーカルオロアルケニル基を有している。式(III)の含フッ素芳香族ジアミンは、ジアミン化合物の総量に対して5~100モル%、特に10~100モル%用いるのが好ましい。この含フッ素芳香族ジアミンが少なすぎると耐湿性改善の効果及び誘電率低下の効果が小さくなる傾向がある。

【0016】式(III)で表される含フッ素芳香族ジアミンとしては、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メトキシ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ブロモ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノフェニルエステル)、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メチルフェニルエステル)、

5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-ブロモフェニルエステル)等がある。5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)、

【0017】5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メトキシ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロー-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロー-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ブロモ-4-アミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノフェニルエステル)、5-(パー\*

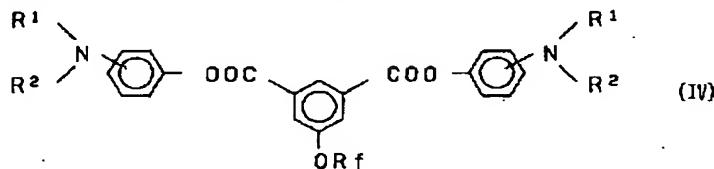
\*フルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-アミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-メトキシフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-アミノ-4-ブロモフェニルエステル)等がある。

【0018】これらの化合物において、パーフルオロノネニル基とは、R<sub>f</sub>が-C<sub>9</sub>F<sub>11</sub>のものであり、パーフルオロヘキセニル基とはR<sub>f</sub>が-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>のものであり、以下も同様である。

【0019】前記に例示した化合物において、パーフルオロノネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C<sub>10</sub>F<sub>19</sub>基、-C<sub>12</sub>F<sub>23</sub>基等を有する化合物も同様に例示することができる。

【0020】本発明における式(III)で表される含フッ素芳香族ジアミンは、化16[式(IV)]

#### 【化16】

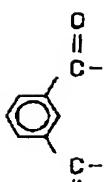


[ただし、式(IV)中、R<sub>f</sub>は式(I)中における意味と同じであり、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよい。R<sup>1</sup>は1価の有機基、R<sup>2</sup>は水素またはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>を併せて2価の有機基を示し、窒素原子は、エステル基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している。]で表される、アミノ基が保護された含フッ素ジアミンを脱保護反応させて製造することができる。

【0021】前記の式(IV)中、R<sup>1</sup>としての1価の有機基又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>を併せた2価の有機基は、アミノ基

を保護する基であり、例えば、R<sup>3</sup>OC(=O)-基（ここで、R<sup>3</sup>は1価の有機基を示す。）があり、具体的には、ベンジルオキシカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル基、p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基等がある。アミノ基を保護する基としては更に、R<sup>4</sup>C(=O)-基（ここで、R<sup>4</sup>は水素、アルキル基又はアリール基を示す）、トリチル基、p-トルエンスルホニル基、下記化17の基等がある。

【化17】



【0022】式(IV)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンとしては、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-メトキシ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロー-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ブロモ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メトキシフェニルエステル)、

【0023】5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メトキシカルボニル基の代わりに、t-ブチルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル

酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、

【0024】5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メチル-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-メトキシ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-フルオロー-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-クロロ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ブロモ-4-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(3-ベンジルオキシカルボニルアミノ-5-ブロモフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-メチルフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-フルオロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-クロロフェニルエステル)、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ビス(2-ベンジルオキシカルボニルアミノ-4-ブロモフェニルエステル)等がある。前記に例示した化合物において、アミノ基の保護基であるベンジルオキシカルボニル基の代わりに、t-ブチルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル

基、p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル基、前記R<sup>1</sup>C(=O)-基、トリチル基、p-トルエンスルホニル基、前記化17の基等の基を有する化合物も同様に例示することができる。

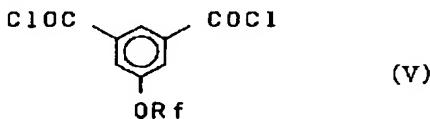
【0026】前記脱保護反応は、式(IV)で表される化合物を、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼン、キシレン、アセトン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤に溶解し、パラジウム炭素等の触媒の存在下に水素ガスを0~100℃、好ましくは室温付近で通して行えばよい。この際、触媒の使用量は、式(IV)で表される化合物に対して1~50重量%が好ましく、水素ガスを通す時間は適宜決定すればよいが、通常1~10時間で充分である。

【0027】あるいはまた前記脱保護反応は、式(IV)で表される化合物を前記したような有機溶媒に溶解し、HF、HBr、HC1、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の水素酸を加え、反応させて行なうこともできる。この際、水素酸は式(IV)で表される化合物に対して1~50倍当量使用するのが好ましく、HFを使用するときは、室温以下、特に0℃以下で反応させるのが好ましく、その他の水素酸は0~100℃、特に室温付近で反応させるのが好ましい。反応時間は適宜決定するが、通常、HFを使用する場合、0.1~1時間、その他の水素酸を使用する場合1~10時間で充分である。

【0028】また、前記の式(IV)で表される化合物を炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物及び水の存在下に反応させて行なってもよい。この際、塩基性化合物及び水はそれぞれ式(IV)で表される化合物に対して1~50倍当量使用するのが好ましく、反応の溶媒は上記したような有機溶剤の他に、水、メタノール、エタノール等のアルコール、クレゾール等を用いる。

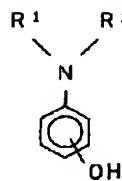
【0029】式(IV)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンは化18【式(V)】

【化18】



【ただし、式(V)中、R<sub>f</sub>は式(I)中における意味と同じで、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよい。】で表される酸クロライド化合物と、化19【式(VI)】

【化19】



(VI)

【ただし、式(VI)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は式(IV)中における意味と同じで、ベンゼン環の水素は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等の置換基で適宜置換されていてもよく、窒素原子はヒドロキシ基に対してオルト位、メタ位またはパラ位に結合している。】で表されるアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物、とを反応させて製造することができる。

【0030】前記の式(V)で表される酸クロライド化合物としては、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メトキシ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブロモ-5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-フルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド等がある。

【0031】前記に例示した化合物において、パーフルオロノネニル基又はパーフルオロヘキセニル基の代わりに、-C<sub>10</sub>F<sub>19</sub>基、-C<sub>12</sub>F<sub>23</sub>基等を有する化合物も同様に例示することができる。

【0032】前記の式(VI)中、R<sup>1</sup>としての1価の有機基又はR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>を併せた2価の有機基は、アミノ基を保護する基であり、このような保護基は前記の式(I)VIにおいて説明したものがある。

【0033】式(VI)で表されるアミノ基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物としては、1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼ

ン、1-ヒドロキシ-4-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(アセチルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(4-トルエンスルホニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(トリチルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-クロロ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-プロモ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-メトキシ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、

**【0034】**1-ヒドロキシ-3-クロロ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-プロモ-4-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-5-プロモベンゼン、1-ヒド\*

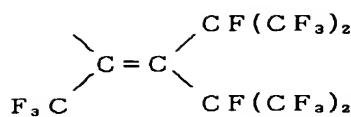
\*ロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-フルオロベンゼン、

**【0035】**1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-3-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-5-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-メトキシベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-ニトロベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(p-ビフェニルイソプロピルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(9-フルオレニルメチルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)-4-プロモベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-メトキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-フルオロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-クロロベンゼン、1-ヒドロキシ-2-(t-ブチルオキシカルボニルアミノ)-4-プロモベンゼン等がある。

**【0036】**前記の式(I)、(II)、(III)、(IV)及び(V)において、これらの式中のR<sub>f</sub>としては、例えば、下記化20に示す式(a)～(i)の基等がある。

**【化20】**

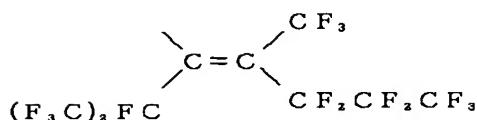
17



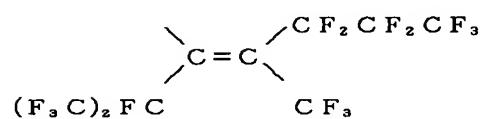
(10)

18

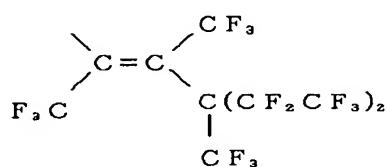
(a)



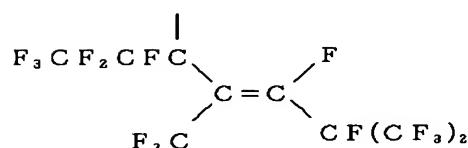
(b)



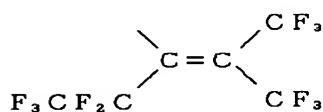
(c)



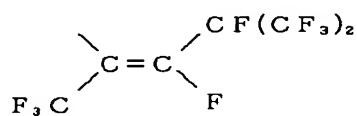
(d)



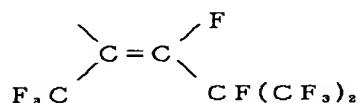
(e)



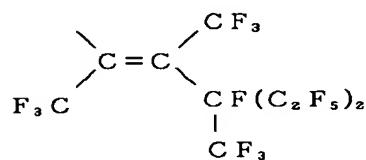
(f)



(g)



(h)



(i)

【0037】式(V)で表される化合物の一例として、5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドがあり、以下はこの化合物を用いて説明するが、式(V)で表される他の化合物についても、以下の説明は本質的に異なるところはない。5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドとアミノ

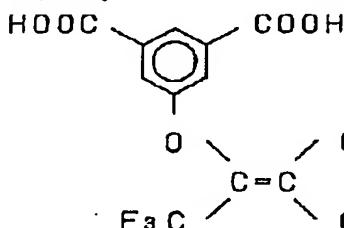
基が保護されたアミノヒドロキシベンゼン化合物との反応は、新化学講座14巻(II)(丸善(株)昭和52年12月20日発行)第1020頁以下に示される様な公知の方法を採用することができる。例えば、窒素雰囲気中で反応させ、生成する塩酸を捕獲するためにピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の塩基を用

いる。塩基の使用量は、生成する塩酸に対して1モル当量～3モル当量用いることが好ましい。1モル当量より少ないと塩酸の捕獲が不十分であり、3モル当量より多いと副反応などにより収率が低下する場合がある。

【0038】更に、この反応を促進させる触媒として、N,N-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、ジアザビシクロノネン(DBN)、ジアザビシクロウンデセン(DBU)等の強塩基を用いることができる。触媒の使用量は、塩酸を捕獲するために加えた塩基に対して、0.5モル%から200モル%用いることが好ましい。

【0039】上記反応は、通常、有機触媒中で行う。用いることのできる溶媒としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフランジエチルエーテル等、酸クロライドやフェノールと反応性のない有機溶媒がある。これら有機溶媒は、互いに相溶すれば2種以上を混合して用いても良い。使用する有機溶媒は充分に脱水したものを用いることが好ましい。反応系中に水分が存在すると酸クロライドが分解するため収率が低下することがある。

【0040】前記の反応によって、式(VI)で表されるアミノ基が保護された含フッ素ジアミンが得られるが、これは、溶媒留去や貧溶媒と混合して沈澱させる方法等により分離して次の反応に供してもよく、場合により反応液のまま次の反応に供してもよい。



【0044】本発明のポリイミド系樹脂の製造法において、式(III)で表される芳香族ジアミンと併用できるジアミン化合物としては、4-アミノフェニル-3-アミノ安息香酸、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,6-ジアミノピリジン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフインオキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-ブチルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、4-アミノフェニル-3-アミノ安息香酸、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフ

\* 【0041】5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドは5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸を塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リン等を用いる公知の酸クロライド合成方法によって得られる。反応条件は用いる試薬により異なり、特に限定するものではない。

【0042】前記の5-(パーグルオロノネニルオキシ)イソフタル酸は、化21【式(VII)】

【化21】

10 H OOC —  — COOH

(VII)

(ただし、式中、-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>基は二重結合を1個含み、適宜分岐していてもよい。)で示される化合物である。

【0043】式(VII)における-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>基は、下記に示すように例えば、ヘキサフルオロプロペンの3量体に基づいて導入される。特開昭60-51146号公報に示された方法に従い、ヘキサフルオロプロペンの3量体と5-ヒドロキシイソフタル酸を、非プロトン性極性溶媒中、室温以下で塩基触媒の存在下に反応させると、下記化22【式(VIII)】で示される化合物が得られる。

【化22】

イド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-γ-アミノ-ペニチル)ベンゼン、ビス-p-(1,1-ジメチル-5-アミノペニチル)ベンゼン、

40 【0045】ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、プロピレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,11-ジアミノドデカン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシ-ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,17-ジアミノアイコサデカン、1,4-

ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジアミノ-1, 10-ジメチルデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、  
【0046】3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルフルオロイド、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルフルオロイド、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルフルオロイド、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルフルオロイド、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルフルオロイド、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノジフェニルフルオロイド、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'

ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジメトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、  
【0047】3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジメトキシ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジエトキシ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジフルオロ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジクロロ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジブロモ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトライソプロピル-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、  
【0048】3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テ

23

トラフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、  
3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミ  
ノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5' -テトラブ  
ロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3,  
3', 5, 5' -テトラ (トリフルオロメチル) -4,  
4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5,  
5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルブ  
ロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4,  
4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5,  
5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニル  
プロパン、3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4,  
4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5,  
5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルブ  
ロパン、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4'  
-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3', 5, 5' -  
テトラ (トリフルオロメチル) -4, 4' -ジアミノジ  
フェニルプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-  
4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3',  
5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノジフェ  
ニルスルフイド、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-  
-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、

【0049】3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3', 5, 5' -テラブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルスルフイド、3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テラブロモ-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3', 5, 5' -テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、

【0050】3, 3', 5, 5' -テトラメチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラメトキシ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラエトキシ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラプロオロ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テトラブロモ-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5' -テト

ラ (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノベンゾフエノン、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフエニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルエーテル、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルエーテル、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルプロパン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルプロパン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルスルホン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフエニルスルホン、1, 3 - ジアミノ - 5 - (パーフルオロノニルオキシ) ベンゼン等があり、2種類以上を併用してもよい。

20 【0051】また、ジアミンの一部として、シリコンジアミンを使用してもよい。このようなシリコンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1-テトラメチルジシロキサン等がある。シリコンジアミンを使用するときは、これらの量は、ジアミンの総量に対して、0. 1～10モル%使用するのが好ましい。シリコンジアミンの使用により、得られるポリイミ

30 ド系樹脂は、密着性が向上する。

【0052】ポリイミド系樹脂の製造に際しては、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを適当な温度で反応させる。この反応に際し、適当な条件を選定することにより、イミド化の度合を適宜調整することができる。例えば、100℃以上特に120℃以上で、必要に応じ、トリプチルアミン、トリエチルアミン、亜リン酸トリフェニル等の触媒の存在下に反応させることにより、完全に又はほとんど完全にイミド化したポリイミドを製造することができ、(触媒は、反応成分の総量に対して0~1

40 5重量%使用するのが好ましく、特に0.01～15重量%使用するのが好ましい）、80℃以下、特に50℃以下で反応させると、ポリイミドの前駆体であつて全く又はほとんどイミド化されていない、ポリアミド酸を製造することができる。さらにイミド化が部分的に進行したポリイミド前駆体を製造することもできる。

【0053】また、上記ポリアミド酸又は、イミド化が部分的に進行したポリイミドの前駆体をさらに100℃以上、特に120℃以上に加熱してイミド化させる方法又は無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロロヘキシリカルボジイミド等のカルボジイ

ミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒の存在下に、化学閉環（イミド化）させる（閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸無水物1モルに対して1～8モルの範囲内で使用するのが好ましい）方法によって、イミド化がほとんど又は完全に完結したポリイミドを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行なうことが好ましい。

【0054】上記の反応において使用できる有機極性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンなどがあり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリイミド樹脂又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。反応原料を加える順番については特に制限はない。

【0055】本発明におけるポリイミド又はポリアミド酸等のポリイミド系樹脂は、有機溶剤に溶解させたワニス状、又は、粉末状で使用することができる。特に、ポリアミド酸及び、イミド化の度合が低いポリイミドの前駆体は、有機溶剤に可溶であり、ワニス状で使用することができるが、イミド化がほとんど完結したポリイミド樹脂は、有機溶剤に可溶のものと、難溶のものがあり、後者は粉末状で使用されるのが好ましい。また、イミド化反応に伴う縮合水によるボイドを防止するためには、イミド化がほとんど完結したポリイミドとしたのち使用するのが好ましい。

【0056】ポリイミド系樹脂のワニスはガラス、シリコンウエハなどの基板表面にスピンドルコート、スプレー、はけ塗りなど通常用いられる方法で塗布した後、加熱することにより、ポリイミドの皮膜とすることができます。この場合、ポリイミド前駆体を用いたときは、加熱処理の際イミド化させる。

【0057】また、ポリイミド系樹脂のワニスをガラス板、ステンレス板等に流延塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、得られたフィルムをガラス板、ステンレス板等から引き剥し、フィルムを製造することができる。このフィルムは接着剤等として使用できる。

【0058】上記のポリイミドの皮膜は、ヒドラジン、水酸化テトラメチルアンモニウム等の通常、ポリイミド樹脂に用いられるエッチング液によって容易にスルーホール等の加工ができる。

【0059】前記ポリアミド酸は、N, N-ジメチルホルムアミドに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度が0.1dl/g以上であるのが好ましい。

【0060】また、前記ポリイミドは、ガラス転移温度

を容易に150℃～300℃に調整することができ、熱分解温度は350℃以上に調整できる。さらに、該ポリイミドは、吸水率を1%以下、特に0.5%以下に調整できる。各工程で得られる化合物は、カラム分離、アルコールからの再結晶などにより精製することができる。

### 【0061】

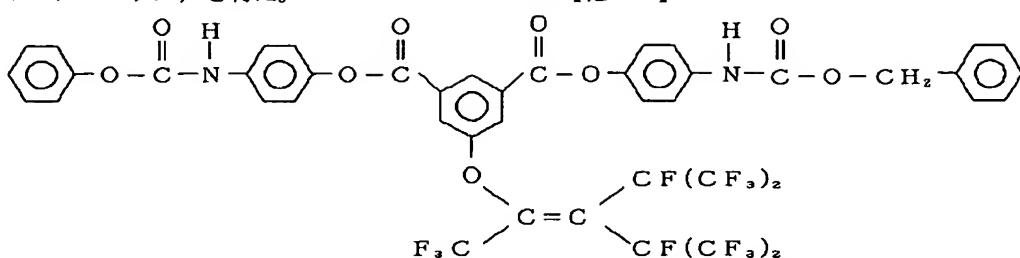
【実施例】先ず、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド、1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)、及び5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)を合成した。

【0062】(合成例1) 5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドの合成  
式(VIII)の5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸61.2g(0.1モル)に塩化チオニル120g(0.1モル)を加え、80℃で加熱し、12時間後、反応系が均一な溶液となったのち、過剰の塩化チオニルを減圧留去し、減圧蒸留を行ない、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドを得た。

【0063】(合成例2) 1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼンの合成  
p-アミノフェノール13.08g(0.120モル)に乾燥テトラヒドロフラン(THF)260ml、ピリジン11.38g(0.144モル)を加え、窒素気流下、氷浴上でベンジルオキシカルボニルクロライドの30%トルエン溶液を1時間かけて滴下し、その後、0℃で5時間、及び室温で16時間反応させ、生じたピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をエバボレートして濃縮し、これを大量の水に注いで沈殿させ、生じた白色沈殿をろ過、減圧乾燥して、1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼンを得た。

【0064】(合成例3) 5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル)の合成  
1-ヒドロキシ-4-(ベンジルオキシカルボニルアミノ)ベンゼン11.7g(48.0ミリモル)を乾燥THF80mlに溶解し、ピリジン3.79g(48.0ミリモル)及びN, N-ジメチルアミノピリジン0.49g(4.0ミリモル)を加え、窒素気流下、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライド13.0g(20.0ミリモル)の乾燥THF溶液(40ml)をゆっくりと滴下し、その後、室温で5時間、及び60℃で2時間反応させ、生じたピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液をエバボレートして濃縮後、これを大量の水中に注ぎ、生じた白色沈殿をろ過、水で洗浄し、減圧乾燥して、下記の化23の5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス4-(ベンジルオキシカルボ

ニルアミノフェニルエステルを得た。

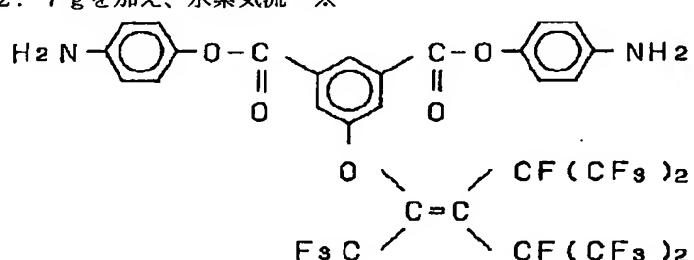


【0065】(合成例4) 5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)の合成

5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-(ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルエステル) 10.6 g (0.010モル)にTHF 50mL、5%パラジウム/カーボン 2.7 gを加え、水素気流 ※

※下、室温で7時間攪拌後、パラジウム/カーボンをろ別し、ろ液を留去し、酢酸エチル/ヘキサンを展開溶媒としてカラム分離し、下記の化24の5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)を得た。

【化24】



【0066】実施例1

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8g及び上記で得た5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)【化24】1.59g(2ミリモル)をとり、攪拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロブロパン二無水物0.89g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。

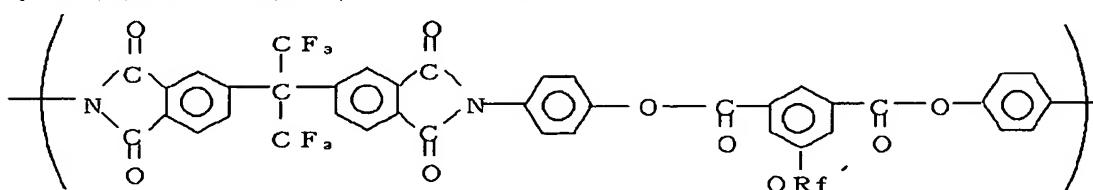
【0067】上記ポリアミド酸の溶液を水中に投入し、沈殿したポリアミド酸をろ別し、乾燥した。このポリアミド酸の赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)を図1に示した。また、該ポリアミド酸をN,N-ジメチル★

★アセトアミドに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で還元粘度を測定した結果を表1に示した。

【0068】更に、上記ポリアミド酸の溶液をガラス基板上にスピンドルにより塗布し、順次150℃、200℃、250℃及び300℃でそれぞれ30分間ずつ加熱し、ポリイミドの皮膜を得た。得られたポリイミドの皮膜を用い、ポリイミドのIRスペクトルを測定した結果を図2に、ガラス転移温度、熱分解温度、吸水率及び誘電率を測定した結果を表1に示した。

【0069】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化25で示される構成単位を含むものである。なお、Rf'は前記化20中の式(a)の基を示す(以下、同じ)。

【化25】



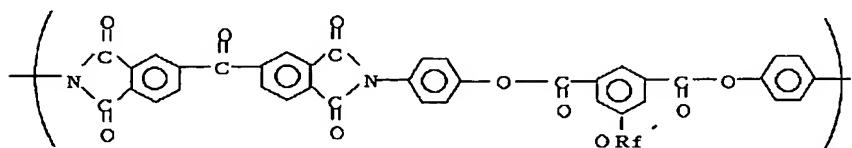
【0070】実施例2

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン8gをとり、これに5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル) 50

【化24】1.59g(2ミリモル)を加え、攪拌した。ジアミンが溶解した後、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物0.64g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、室温で5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施

例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した（表1）。

\*



### 【0072】実施例3

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8gをとり、これに5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)〔化24〕0.79g(1ミリモル)及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.20g(1ミリモル)を加え、均一溶液になるまで攪拌した。次いで、室温で3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物0.58g(2ミリモル)を少量づつ添加し、※

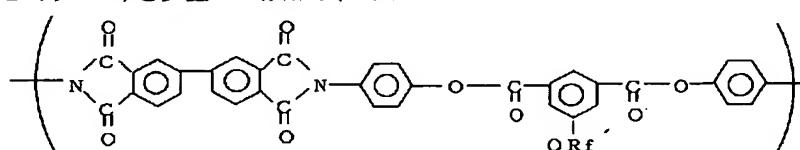
\* 【0071】ここで得られた含フッ素ポリアミド酸は、次の化26で示される構成単位を含むものである。

### 【化26】

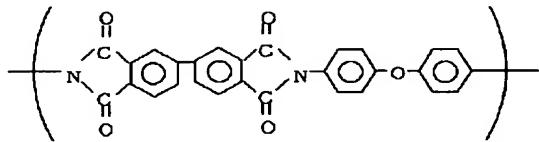
※室温で5時間反応させ、ポリアミド酸を得た。その後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した（表1）。

【0073】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、下記の化27で示される構成単位が50モル%及び化28で示される構成単位が50モル%を含むものである。

### 【化27】



### 【化28】



★8g(2ミリモル)を少量づつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、IRスペクトル及び還元粘度を測定した。さらに、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、IRスペクトル、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した。ポリアミド酸のIRスペクトルを図3に、ポリイミドのIRスペクトルを図4に、その他の測定結果を表1に示した。

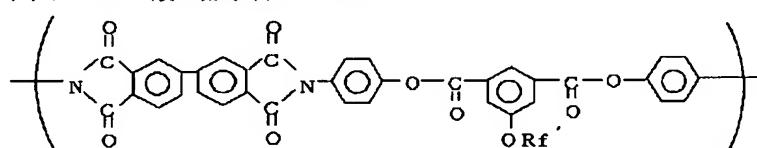
【0074】実施例4

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、N,N-ジメチルホルムアミド8gをとり、これに5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)〔化24〕1.59g(2ミリモル)を加え、均一溶液になるまで攪拌した。次に氷浴で冷却しながら、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物0.5★

30

【0075】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化29の構造式で示される構成単位を含むものである。

### 【化29】



### 【0076】実施例5

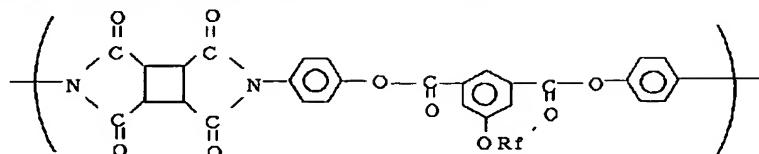
温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8g及び5-(パーフルオロノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)〔化24〕1.59g(2ミリモル)をとり、攪拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、1,2,3,

4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物0.392g(2ミリモル)を少量づつ添加し、添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した（表1）。

50

31

【0077】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化30の構造式で示される構成単位を含むものである。



### 【0078】実施例6

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8 g及び5-(パーカルボノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)【化24】1.59 g(2ミリモル)1.59 gをとり、搅拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、ブタンテトラカルボン酸二無水物0.396 g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しなら

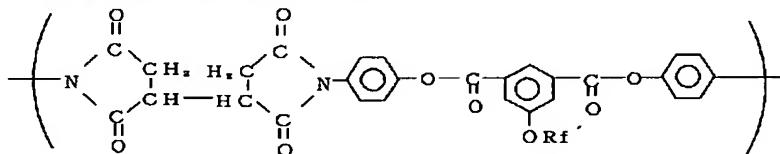
★る。

### 【化30】

※がら5時間反応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0079】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、次の化31の構造式で示される構成単位を含むものである。

### 【化31】



### 【0080】実施例7

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8 g及び5-(パーカルボノネニルオキシ)イソフタル酸ビス(4-アミノフェニルエステル)【化24】1.59 g(2ミリモル)をとり、搅拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、ビス(エキソ-1-ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,3-ジカルボン酸無水物)スルホン0.788 g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後氷浴で冷却しながら5時間反★

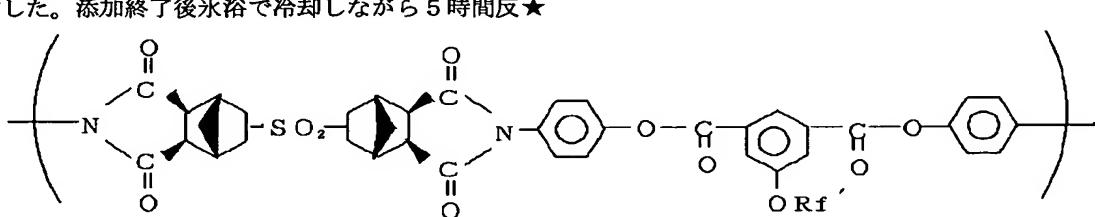
30

★応させ、ポリアミド酸の溶液を得た。この後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。

更に、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0081】ここで得られた含フッ素ポリイミドは、それぞれ次の化32で示される構成単位を含むものである。

### 【化32】



### 【0082】比較例1

温度計、かくはん装置、乾燥管及び窒素導入管を備えた四つロフラスコに、乾燥したN,N-ジメチルアセトアミド8 g及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.4 g(2ミリモル)をとり、均一溶液になるまで搅拌した。ジアミンが溶解した後、氷浴で冷却しながら、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物0.89 g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴で冷却しながら5時間反応させ、ポリアミド酸を得た。その後、実施例1に準じてポリアミド酸を単離し、還元粘度を測定した。さらに、実施例1に準じてポリイミドの皮膜を作製し、

40

ガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した。これらの測定結果も表1に示した。

### 【0083】比較例2

2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物0.89 g(2ミリモル)の代わりにベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物0.64 g(2ミリモル)を用いたほかは、比較例1と同様に操作し、ポリアミド酸を単離し、その還元粘度を測定し、更にポリイミドの皮膜を作製し、それのガラス転移温度、熱分解温度及び吸水率を測定した(表1)。

【0084】なお、ガラス転移温度、熱分解温度、吸水率及び誘電率の測定条件は以下に示す通りである。

50

## 1) ガラス転移温度

パーキンエルマ社製 DSC-7型を用い昇温速度10°C/min 試料量約10mgで測定した。

## 2) 热分解温度

示差熱天秤(真空理工(株)製TG-7000型)を用い昇温速度10°C/minで測定した。

## 3) 吸水率

\* ポリイミドフィルムを室温で24時間水に浸漬し、その前後の重量変化より求めた。

## 4) 誘電率

周波数10kHz、室温の条件で誘電率測定装置を用いて測定した。

【0085】

【表1】

表1 特性の測定結果

実施例又 は比較例	ポリアミド酸		ポリイミド		
	還元粘度 (dl/g)	ガラス転移 温度(°C)	熱分解温 度(°C)	吸水率 (%)	誘電率
実施例 1	0. 41	247	433	0. 2	2. 7
2	0. 40	241	413	0. 3	2. 9
3	0. 45	253	425	0. 3	2. 9
4	0. 43	251	426	0. 3	2. 3
5	0. 30	234	420	0. 2	2. 8
6	0. 34	224	415	0. 3	2. 8
7	0. 28	258	380	0. 3	2. 9
比較例 1	0. 55	175	450	1. 1	3. 6
2	0. 63	293	463	1. 3	3. 5

## 【0086】

【発明の効果】請求項1もしくは請求項2の含フッ素ポリイミド、及び請求項3もしくは請求項4の含フッ素ポリアミド酸は新規である。これらのポリイミド、あるいはこれらのポリアミド酸から得られるポリイミドは低誘電率であり、吸水率が低く、耐湿性に優れ、耐熱性も良好である。請求項5の製造法により、上記ポリイミド、又は上記ポリアミド酸を含むポリイミド系樹脂を容易に製造することができる。

## ※ 【図面の簡単な説明】

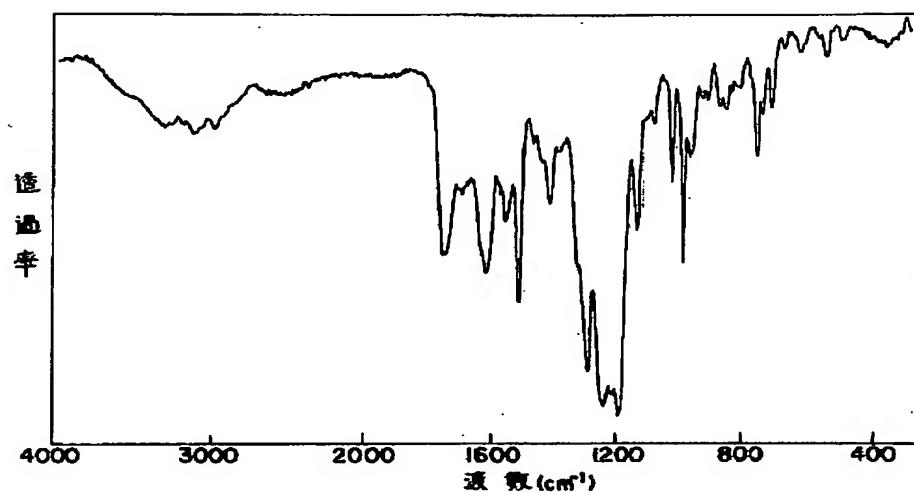
【図1】実施例1で得られたポリアミド酸のIRスペクトルである。

【図2】実施例1で得られたポリイミドのIRスペクトルである。

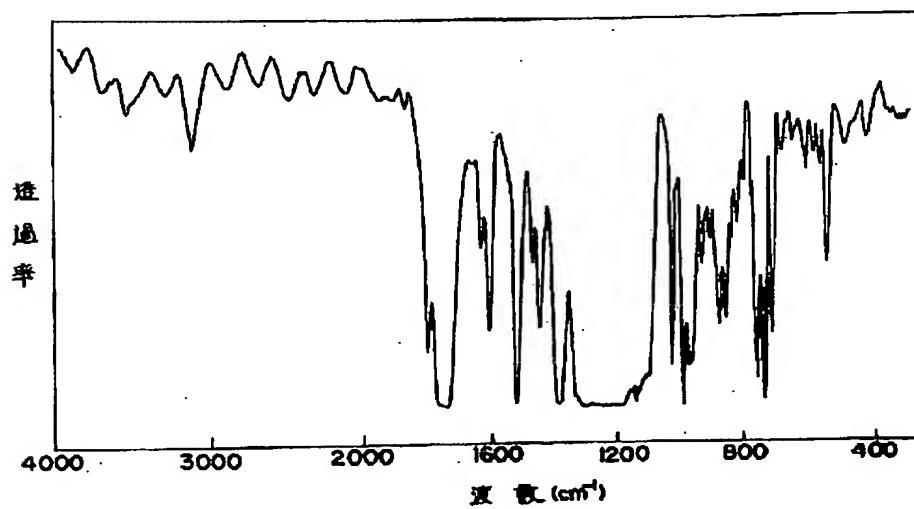
【図3】実施例4で得られたポリアミド酸のIRスペクトルである。

【図4】実施例4で得られたポリイミドのIRスペクトルである。

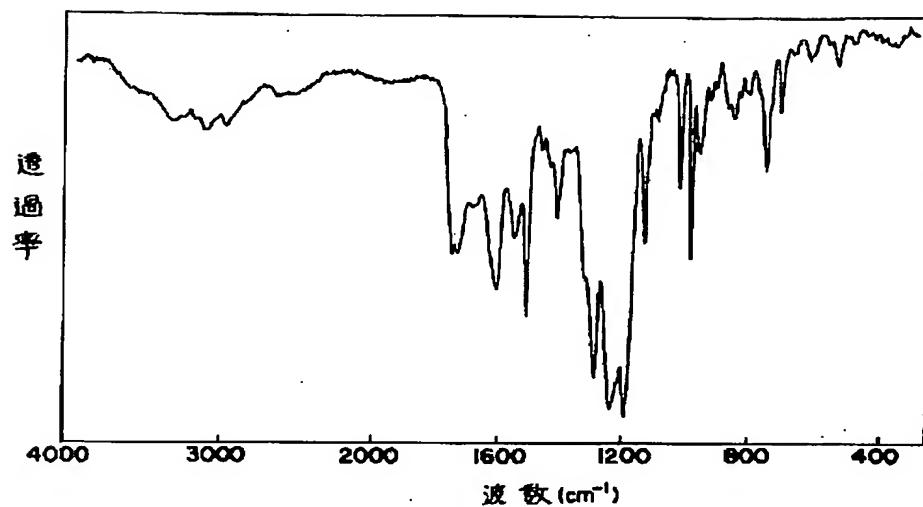
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

